

СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Литература

1. ГОСТ Р 54389-2011 Конденсат газовый стабильный. технические условия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200086745>.
2. ГОСТ 32507-2013 Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200108178>.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ

Марданов К.Э., Алтынов А.А.

Научный руководитель - инженер А.А. Алтынов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Наиболее важными тенденциями последних лет, наблюдаемыми в отрасли нефтедобычи и нефтепереработки, являются увеличение объемов потребления светлых нефтепродуктов и ужесточение требований по утилизации продуктов, получаемых в процессе добычи нефти [1]. Одновременно с этим все большую популярность приобретают цеолитные катализаторы.

Актуальность исследований процессов с применением цеолитсодержащих катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах растет с каждым годом в результате проводимой экологической политики по снижению выбросов серы. Отличительной особенностью цеолитных катализаторов является то, что они созданы на основе экологически чистой высококремнезёмистой цеолитной системы, не содержат благородных металлов, поэтому они более дешевые, но при этом высокоэффективные и не чувствительны к повышенному содержанию серы в сырье [2]. Коммерческий эффект от внедрения цеолитов на нефтеперерабатывающих заводах – огромен, так как использование данных катализаторов позволяет увеличить выход бензина на 30 % и, следовательно, более эффективно использовать нефтяное сырье. Применение цеолитных катализаторов позволяет получать высокооктановый компонент автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья. В качестве такого сырья возможно использовать стабильный газовый конденсат. Перспективным процессом получения высокооктановых компонентов автомобильного бензина путем переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе является цеоформинг.

Данные о составе и строении непредельных углеводородов бензинов представляют особый интерес, так как именно эти углеводороды определяют некоторые важнейшие эксплуатационные свойства бензинов [3]. Так, например, наличие в составе бензинов и других нефтепродуктов реакционноспособных диолефинов и циклоолефинов является причиной их химической нестабильности при длительном хранении и транспортировании.

Целью данной работы является исследование возможности протекания реакций диенового синтеза с образованием циклоолефинов в условиях процесса цеоформинг с помощью квантово-химических методов расчета.

Ранее было установлено какие диолефины с термодинамической точки зрения могут образовываться в условиях ведения процесса цеоформинг. Из 23 реакций, протекающих с образованием всевозможных диолефинов, термодинамически возможно протекание реакций образования пентадиена-1,3; гексадиена-1,3; гексадиена-2,4 и гептадиена-3,5.

Таким образом, было установлено, что образование сопряженных диолефинов (двойные связи расположены через один атом углерода) и изолированных диолефинов (двойные связи расположены через два и более атомов углерода) наиболее вероятно, чем кумулированных диолефинов с рядом расположенными двойными связями.

На первом этапе работы были обозначены все теоретически возможные химические реакции диенового синтеза с образованием циклоолефинов. В результате получился список из 12 теоретически возможных реакций.

Вторым этапом стал расчет термодинамических параметров химических реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 5.0) [4]. Расчет был осуществлен при условиях реализации процесса цеоформинг на цеолитном катализаторе КН-30, предоставленном Новосибирским заводом химконцентратов, при температурах 375 °С (648 К), 400 °С (673 К), 425 °С (698 К) и давлении 2,5 атм.

Список реакций и полученные результаты представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1

Расчет термодинамических параметров реакций диенового синтеза при температуре 648 К

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1	этилен + пентадиен-1,3 = 6-метил-циклогексен-1	-167,73	-194,50	-41,69
2	этилен + гексадиен-1,3 = 6-этил-циклогексен-1	-165,87	-195,69	-39,06
3	этилен + гексадиен-2,4 = 3,6-диметил-циклогексен-1	-159,42	-197,86	-31,20
4	этилен + гептадиен-3,5 = 3-этил-6-метил-циклогексен-1	-157,57	-200,52	-27,63
5	пропилен + пентадиен-1,3 = 5,6-диметил-циклогексен-1	-157,69	-209,69	-21,81
6	пропилен + гексадиен-1,3 = 5-метил-6-этил-циклогексен-1	-154,37	-212,68	-16,55
7	пропилен + гексадиен-2,4 = 3,5,6-триметил-циклогексен-1	-145,88	-213,40	-7,59
8	пропилен + гептадиен-3,5 = 3-этил-5,6-диметил-циклогексен-1	-147,63	-216,72	-7,20
9	бутен-2 + пентадиен-1,3 = 5-этил-6-метил-циклогексен-1	-142,06	-209,00	-6,63
10	бутен-2 + гексадиен-1,3 = 5,6-диэтил-циклогексен-1	-130,45	-214,70	8,67

11	бутен-2 + гексадиен-2,4 = 3,6-диметил-5-этил-циклогексен-1	-134,02	-205,44	-0,90
12	пентен-2 + пентадиен-1,3 = 5-пропил-6-метил-циклогексен-1	-148,68	-217,45	-7,77

Из таблицы 1 видно, что при температуре 648 К образование 5,6-диэтил-циклогексена-1 термодинамически невозможно, т.к. энергия Гиббса для этой реакции положительная. При дальнейшем повышении температуры также наблюдается увеличение энергии Гиббса для этой реакции, что говорит о невозможности образования этого циклоолефина в условиях реализации процесса цеоформинг.

Таблица 2
Расчет термодинамических параметров реакций диенового синтеза при температуре 673 К

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1	этилен + пентадиен-1,3 = 6-метил-циклогексен-1	-167,63	-194,36	-36,83
2	этилен + гексадиен-1,3 = 6-этил-циклогексен-1	-165,78	-195,56	-34,17
3	этилен + гексадиен-2,4 = 3,6-диметил-циклогексен-1	-159,29	-197,68	-26,25
4	этилен + гептадиен-3,5 = 3-этил-6-метил-циклогексен-1	-157,44	-200,33	-22,62
5	пропилен + пентадиен-1,3 = 5,6-диметил-циклогексен-1	-157,57	-209,50	-16,58
6	пропилен + гексадиен-1,3 = 5-метил-6-этил-циклогексен-1	-154,25	-212,50	-11,24
7	пропилен + гексадиен-2,4 = 3,5,6-триметил-циклогексен-1	-145,72	-213,17	-2,26
8	пропилен + гептадиен-3,5 = 3-этил-5,6-диметил-циклогексен-1	-147,48	-216,48	-1,79
9	бутен-2 + пентадиен-1,3 = 5-этил-6-метил-циклогексен-1	-141,93	-208,81	-1,40
10	бутен-2 + гексадиен-1,3 = 5,6-диэтил-циклогексен-1	-130,33	-214,52	14,04
11	бутен-2 + гексадиен-2,4 = 3,6-диметил-5-этил-циклогексен-1	-133,86	-205,20	4,24
12	пентен-2 + пентадиен-1,3 = 5-пропил-6-метил-циклогексен-1	-142,64	-215,97	2,71

Из таблицы 2 видно, что при температуре 673 К, термодинамически невозможными становятся реакции образования 5,6-диэтил-циклогексена-1; 3,6-диметил-5-этил-циклогексена-1 и 5-пропил-6-метил-циклогексена-1.

Таблица 3
Расчет термодинамических параметров реакций диенового синтеза при температуре 698 К

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1	этилен + пентадиен-1,3 = 6-метил-циклогексен-1	-167,53	-194,19	-31,98
2	этилен + гексадиен-1,3 = 6-этил-циклогексен-1	-165,67	-195,38	-29,29
3	этилен + гексадиен-2,4 = 3,6-диметил-циклогексен-1	-159,14	-197,46	-21,32
4	этилен + гептадиен-3,5 = 3-этил-6-метил-циклогексен-1	-157,30	-200,11	-17,62
5	пропилен + пентадиен-1,3 = 5,6-диметил-циклогексен-1	-157,42	-209,29	-11,34
6	пропилен + гексадиен-1,3 = 5-метил-6-этил-циклогексен-1	-154,11	-212,29	-5,92
7	пропилен + гексадиен-2,4 = 3,5,6-триметил-циклогексен-1	-149,09	-208,11	-3,83
8	пропилен + гептадиен-3,5 = 3-этил-5,6-диметил-циклогексен-1	-147,30	-216,22	3,62
9	бутен-2 + пентадиен-1,3 = 5-этил-6-метил-циклогексен-1	-141,79	-208,59	3,81
10	бутен-2 + гексадиен-1,3 = 5,6-диэтил-циклогексен-1	-130,20	-214,32	19,40
11	бутен-2 + гексадиен-2,4 = 3,6-диметил-5-этил-циклогексен-1	-133,68	-204,93	9,36
12	пентен-2 + пентадиен-1,3 = 5-пропил-6-метил-циклогексен-1	-142,50	-215,76	8,10

Из таблицы 3 видно, что при температуре 698 К, число реакций с положительными значениями энергий Гиббса значительно больше чем для температур 648 К и 673 К. Образование таких циклоолефинов, как 3-этил-5,6-диметил-циклогексен-1; 5-этил-6-метил-циклогексен-1; 5,6-диэтил-циклогексен-1; 3,6-диметил-5-этил-циклогексен-1; 5-пропил-6-метил-циклогексен-1 становится невозможным при высоких температурах ведения процесса цеоформинг.

Таким образом, из 12 теоретических возможных реакций диенового синтеза при всех температурах реализации процесса цеоформинг термодинамически возможно протекание только первых семи. Кроме того, можно заключить, что термодинамическая вероятность протекания реакций диенового синтеза снижается с увеличением числа атомов углерода и разветвлением боковых цепей циклоолефина также, как и с увеличением температуры процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90157.

Литература

- Алтынов А.А. Исследование возможностей использования стабильного газового конденсата в качестве сырья процесса цеоформинга [Текст] / А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, 21-24 мая 2018 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – С. 340-341.
- Официальный сайт Новосибирского Академгородка Ассоциация «СибАкадемИнновация» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sibai.ru/>.
- Гуреев А.А. Применение автомобильных бензинов [Текст] / А.А. Гуреев. – М.: Химия, 1972. – 15 с.

4. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. 2000. 19 p.

**ПЕРЕРАБОТКА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА
НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА ZSM-5**

Мартыанова Е.И., Богданов И.А.

Научный руководитель - инженер-исследователь И.А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с климатическими особенностями Российской Федерации, а также с активным освоением северных территорий, спрос на зимние и арктические марки дизельного топлива стабильно растет [1]. Однако, объем производимого низкозастывающего дизельного топлива значительно уступает спросу на данный нефтепродукт. Так, объем производимого дизеля зимней и арктической марок составляет 17 % от общего объема производимого топлива, а потребность в данных марках – 30 % [3]. В то же время в разработку вовлекается все больше тяжелых нефтей, с высоким содержанием парафиновых углеводородов, что делает задачу поиска оптимального процесса получения качественных, низкозастывающих моторных топлив крайне актуальной.

Основное влияние на низкотемпературные свойства дизельных топлив оказывает их состав. Содержание в дизеле длинноцепочечных нормальных парафиновых углеводородов приводит к застыванию топлива даже при незначительном снижении температуры, также кристаллизация н-парафинов является причиной забивания фильтрующих элементов в двигателе. На сегодняшний день выделяют несколько методов улучшения низкотемпературных свойств топлив: использование низкотемпературных присадок, снижение содержания тяжелых фракций, а также процессы каталитической переработки топлива.

Использование низкотемпературных присадок является наиболее оперативным и экономически выгодным методом улучшения низкотемпературных свойств топлив. Но эффективность действия депрессорных присадок сильно зависит от состава топлива, что предполагает проведение ряда экспериментальных исследований для подбора оптимальной концентрации присадки для каждой партии топлива, что значительно ограничивает применимость данного метода.

Путем облегчения фракционного состава дизельного топлива можно добиться уменьшения содержания в его составе тяжелых, легко кристаллизующихся н-парафинов, но вместе с тем снижается глубина переработки сырья, а также объем выработки моторных топлив.

Выделяют еще одну группу методов улучшения низкотемпературных свойств топлив – каталитическую переработку. В процессе каталитической депарафинизации (гидродепарафинизации) происходит выборочное удаление н-парафинов из состава топлива, однако, при реализации процесса используются катализаторы, содержащие благородные металлы, а также водородсодержащий газ, что делает данный процесс не рентабельным для использования на небольших нефтеперерабатывающих заводах в условиях отдаленных территорий.

Исходя из всего вышесказанного перспективным видится поиск оптимального метода улучшения низкотемпературных свойств топлив, который будет удовлетворять как современным технологическим, так и экономическим требованиям.

Авторами работы на лабораторной каталитической установке был реализован процесс переработки прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе типа ZSM-5. Цеолиты становятся все более популярными катализаторами, применяемыми во многих технологических процессах, в частности, в процессах нефтепереработки, а также нефте- и газохимии, тонком органическом синтезе. Катализаторы на основе цеолита, используются при получении высокооктановых компонентов и моторных топлив из углеводородного сырья [2]. Также известны работы, описывающие применение цеолитов для углекислотной конверсии метана в синтез-газ [6], в процессах каталитического крекинга [7].

Целью данной работы является оценка эффективности переработки прямогонных дизельных фракций различного углеводородного состава на цеолитном катализаторе типа ZSM-5.

Сырьем для процесса выступили два образца прямогонных дизельных фракций, полученных из нефтей различных месторождений Российской Федерации. Процесс проводился при следующих технологических параметрах: температура процесса 375 °С, давление 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 мл/мин.

Продуктам были присвоены шифры ПР1 и ПР2. Для исходного сырья и полученных продуктов переработки определялся групповой состав согласно методике, приведенной в [5]. Полученные результаты представлены на Рисунках 1 и 2.

Исходя из полученных данных видно, что в результате переработки дизельных фракций содержание парафиновых углеводородов в составах продуктов значительно снижается: для ПР1 содержание парафинов снизилось на 13,99 % мас., для ПР2 – на 27,17 % мас. Снижение содержания парафиновых углеводородов в составах полученных продуктов обусловлено реакциями, протекающими на кислотных центрах цеолитного катализатора: при контакте молекул парафинов с кислотными центрами катализатора, образуется ион карбония, запуская процесс крекинга. При крекинге из длинноцепочечных парафинов образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в цепи, также происходит процесс их изомеризации и образования олефинов. Образующиеся олефины повторно взаимодействуют с активными центрами катализатора, в результате чего образуются диены. При взаимодействии диенов (алифатических, ациклических, ароматических и гетероциклических диенов, в частности) с диенофилами, в качестве которых могут выступать ненасыщенные соединения, по реакции Дильса-Альдера образуются нафтеновые углеводороды [4].